

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-129812

(43)Date of publication of application : 17.05.1990

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

C22C 1/05

C22C 1/10

(21)Application number : 63-281368

(71)Applicant : JGC CORP

(22)Date of filing : 09.11.1988

(72)Inventor : IZUMIYAMA MASAO

MAEDA KEIKICHI

ISHII KUNIO

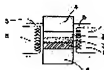
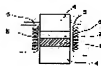
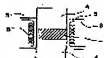
TOGO FUMITAKA

(54) MANUFACTURE OF CERAMIC SUPERCONDUCTOR PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To omit the heat treatment for electrically connecting the ceramics powder mutually after the molding and obtain the fine superconductive characteristic in the simplified process by adding the metal or the alloy having the melting point less than the highest temperature at which the ceramic superconductor can obtain its crystal structure.

CONSTITUTION: The ceramic superconductor powder is filled in a mold 5, and is pressed to obtain the ceramics superconductor 1. Next, a piston 4 is displaced, and the metal or the alloy 2 is placed on the superconductor 1. After placing the piston 4 again, the metal and the alloy 2 is impregnated in the superconductor 1 by heating and pressing. The impregnation temperature at this stage is more than the melting point of the metal or the alloy 2 and less than the highest temperature at which the superconductor can maintain its crystal structure, and the impregnating pressure is set at the predetermined value. The heat treatment for electrically connecting the superconductor ceramic powder mutually after the molding is omitted so as to simplify the process an the fine superconductive characteristic is obtained.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-129812

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 B 13/00
C 22 C 1/05
1/10

識別記号

HCT A
ZAA Z

序内整理番号

7364-5G
7819-4K
7518-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)5月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス超電導体製品の製造法

⑯ 特 願 昭63-281368

⑰ 出 願 昭63(1988)11月9日

| | | | |
|---------|-------------|-----|----------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 泉 山 | 昌 夫 | 神奈川県逗子市池子 2-3-65 |
| ⑱ 発 明 者 | 前 田 | 啓 吉 | 神奈川県横浜市緑区東本郷町552-14 |
| ⑱ 発 明 者 | 石 井 | 邦 雄 | 神奈川県横浜市金沢区朝比奈 1-50-3 |
| ⑱ 発 明 者 | 東 郷 | 文 孝 | 東京都新宿区中落合 4-4-11 |
| ⑲ 出 願 人 | 日 揮 株 式 会 社 | | 東京都千代田区大手町 2丁目 2番 1号 |
| ⑲ 代 理 人 | 弁理士 伊 東 辰 雄 | | 外 1 名 |

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス超電導体製品の製造法

2. 特許請求の範囲

セラミックス超電導体に、該セラミックス超電導体がその結晶構造を維持し得る最高温度以下の融点を有する金属または合金を添加することを特徴とするセラミックス超電導体製品の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、セラミックス超電導体製品の製造法に関し、詳しくは一定範囲の融点を有する金属または合金を用いることによって、成形後の熱処理の省略を可能としたセラミックス超電導体製品の製造法に関する。

[従来技術および発明が解決しようとする課題]

セラミックス超電導体製品としては成形品、線材またはテープ材が知られている。

このうち、従来知られているセラミックス超電導体成形品の製造法としては、金型プレス、CIP、

爆発圧縮成形等の常温で成形する方法やHIP、ホットプレス等の高温で成形する方法がある。しかし、常温で成形する方法では成形後、焼結および酸素富化のための熱処理が必要であり、また高温で成形する方法では成形後、焼結のための熱処理は不要だが、酸素富化のための熱処理は必要であるという課題を有する。

このため、成形後の熱処理を不要として、プロセスを簡略化することが望まれている。

また、線材の製造法としては、

①セラミックス超電導体粉末に有機バインダーを添加し、押し出し成形後に熱処理する方法、

②銀又は銅製のチューブにセラミックス超電導体を充填、密封し、爆発圧縮成形後に熱処理する方法、等が一般に知られているが、①の方法は

(i) 線材化後の熱処理が必要である、

(ii) 焼結体密度向上のために有機バインダーの量を低減させる必要がある等の課題を有し、②の方法は

(i) 線材化後の熱処理が必要である、

(ii)臨界電流値が試料により大きくばらつく等の課題を有する。

このため、超電導特性のばらつきの抑制が可能であり、また従来の金属系超電導材料の線材の製造法をそのまま利用できる等の理由から、現在、粉末シース加工法がもっとも多く研究されている。

この粉末シース加工法とは、銀製のさやにセラミックス超電導体粉末または Ag_2O とセラミックス超電導体との混合粉末を充填、密封し、押出し成形等により線材化した後、熱処理する方法である。

この方法はさや材を使用するため、焼結体密度を向上させることが可能であり、また前述の②の方法のように得られる線材の超電導特性が大きくばらつく心配もない等の長所を有する。しかし、この方法もまた以下のような課題を有する。すなわち、

(i) 線材化後に焼結のための熱処理が必要である、

(ii) 線材化後の熱処理時にさや材と超電導体の熱膨張係数の違いにより、さや材にかこまれた超電導体に割れ等の欠陥が生ずる、

(iii) セラミックス超電導体とさや材の間にさや材金属の酸化物である絶縁層が形成されてしまうため、さや材は非酸化性金属に限られる、

(iv) 超電導特性を向上させるために超電導体の密度を高める必要があり、一つの方法として伸線加工等の加工圧を高くする方法があるが、さや材の材質が限られているため、加工圧を高くできない等の課題を有する。

従って、超電導体の割れおよび絶縁層の形成を防止し、超電導体の密度をさらに向上させるため、熱処理プロセスの省略化が望まれている。

また、テープ材の製造法としては、

① Ba-Yb-Cu および Ba-Eu-Cu 合金を液体急冷することにより非晶質テープを得た後、酸化させる方法、

② Ni 基底に電気メッキした純 Cu 層上に Y_2O_3 、 BaCO_3 粉末の混合層を恢復した複合テープ材に Ar ガ

3

ス中、 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ で熱処理した後、大気中、 $880 \sim 920^\circ\text{C}$ で再度熱処理する方法等が一般に知られているが、これらはいずれも実用的レベルには至っていない。

本発明は上記のような状況に鑑み、従来の製造法で必須であった成形後の熱処理プロセスを省略して工程を簡便化させ、しかもより高性能なセラミックス超電導体製品の製造法を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは前記目的を達成すべく鋭意研究の結果、セラミックス超電導体に一定範囲の融点を有する金属または合金を添加させることにより、従来法では必須であった成形後の熱処理が省略可能となることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明のセラミックス超電導体製品の製造法はセラミックス超電導体に、該セラミックス超電導体がその結晶構造を維持し得る最高温度以下の融点を有する金属または合金を添加する

4

ことを特徴とするものである。

本発明のセラミックス超電導体としては、種々のものが使用され、例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{TiBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、 $\text{TiBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ 等が例示される。

また、セラミックス超電導体に添加される金属または合金としては、 Bi-Sn 系、 Bi-Sn-Pb 系、 Bi-Sn-In 系、 Pb-In 系、 Pb-Sn 系、 Zn-Al 系、 Zn-Sn 系、 Al-Si 、 Al-Cu 、 Al-Si-Cu 等の合金または Al 等の金属が例示され、これら金属または合金の融点はセラミックス超電導体とその結晶構造を維持し得る最高温度以下であることが必要である。

このセラミックス超電導体に添加される金属または合金の体積密度は、特に限定されないが、好ましくは $2 \sim 35$ 容量%である。

本発明では、このようにセラミックス超電導体と一定範囲の融点を有する金属または合金を用いて、セラミックス超電導体製品を製造するものであり、この製品としては成形品、線材およびテー

ブ材が例示される。

セラミックス超電導体成形品の製造法としては以下に示す(1)～(3)の方法が実用的である。

(1) 予めセラミックス超電導体を常温で所望形状に加圧した後、加熱しながら金属等を超電導体に圧接させ、金属等を含浸させる方法。

以下、この方法を図面に基づいて具体的に説明する。

第1図はセラミックス超電導体の加圧成形時の状態を示す縦断面図、第2図は金属または合金をセラミックス超電導体に含浸させる前の状態を示す縦断面図、第3図は金属等の一部をセラミックス超電導体に含浸させた状態を示す縦断面図である。

図中、1はセラミックス超電導体、2は金属または合金、3はセラミックス超電導体1と金属または合金2の混合体、4はピストン、5は高圧に耐える成形型、6はヒーターをそれぞれ示す。

まず、セラミックス超電導体粉末を成形型5に充填し、加圧してセラミックス超電導体1を得る。

(第1図参照)。この時の圧力は、特に限定されないが、好ましくは $200 \sim 7000 \text{ kg/cm}^2$ である。この時点で、セラミックス超電導体1は、個々の粉末は超電導特性を有するが、相互に電気的接続がなされていないために、全体としては超電導特性を示さない。

次に、前記ピストン4を取り外し、前記超電導体1の上に前記の金属または合金2を置き、再びピストン4を載せた後(第2図参照)、加熱、加圧して金属または合金2を超電導体1に含浸させる。

この時の含浸温度は、金属または合金2の融点以上、セラミックス超電導体1がその結晶構造を維持し得る最高温度以下であり、含浸圧力は $5 \sim 7000 \text{ kg/cm}^2$ である。

(2) 予めセラミックス超電導体の表面を金属等で被覆しておき、加熱しながら所望形状に加圧成形する方法。

(3) セラミックス超電導体粉末と金属等の粉末を混合後、加熱しながら所望形状に加圧成形する。

7

方法。

これらの方法により、所望の形状の成形品を得ることが可能である。

また、線材の製造法としては、前記(1)～(3)の方法により、所望の寸法、形状を有する超電導体と金属等の混合体(成形品)を成形後、該混合体をさや材に挿入、密封後、伸縮加工、溝ロール加工等により線材化する方法等が例示される。

この線材加工で用いられるさや材質としては Ag, Cu, Al, Ni およびそれらの合金等が使用可能である。

さらに、テープ材の製造法としては、前記の線材の製造法と同様に所望の寸法、形状を有する超電導体と金属等の混合体(成形品)を成形後、該混合体をさや材に挿入、密封後、圧延加工等によりテープ材化する方法等が例示される。

本発明では、このようにして製品特性に優れたセラミックス超電導体製品が簡便に得られる。

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明す

8

る。

実施例1

$\text{Y}_2\text{O}_3, \text{BaCO}_3, \text{CuO}$ の粉末を原子比で $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$ となるように調合し、得られた混合粉末を大気中で $900 \sim 950^\circ\text{C}$ で24時間仮焼後、粉砕するプロセスを3回繰返した。この後、得られた粉末を酸素雰囲気中で 900°C で15時間本焼成した後 $80^\circ\text{C}/\text{時}$ で 500°C まで冷却し、 500°C で10時間酸素富加のため保持し、その後再び $80^\circ\text{C}/\text{時}$ で室温まで冷却した。得られた焼成粉をさらに粉砕して、粒径を 200 mesh 以下として成形型内に充填し、ピストンを用いて 300 kg/cm^2 で加圧して直径 6 mm 、厚さ 15 mm のセラミックス超電導体を得た(第1図参照)。

次に、ピストンを取り外し、前記セラミックス超電導体の上に $\text{Bi} 49 \text{ 重量}\%, \text{Sn} 29 \text{ 重量}\%, \text{Pb} 28 \text{ 重量}\%$ から成る Bi-Sn-Pb 合金を載置し(第2図参照)、 150°C で10分間加熱し、加熱開始2分後から5分間 100 kg/cm^2 で加圧し、合金を超電導体に含浸させた(第3図参照)。

このようにして得られた前記セラミックス超電導体とBi-Sn-Pb合金からなる成形品の金属組織を示す顕微鏡写真(×100)を第4図に示した。

前記成形品を液体窒素で-196℃に冷やしたところ超電導特性が生じることをマイスナー効果で確認した。

実施例 2

実施例 1 と同様の方法を用いて内径 6 mm、厚さ 1 mm、長さ 50 mm の銅製さや(銅管)に内接する寸法の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超電導体と Bi-Sn-Pb 合金との混合物(成形品)を作製し、銅管内に挿入した後、両端を前記合金で封じた。次に、上記銅管を溝ロールを用いて 25℃で溝ロール加工し、最終的に外径 1 mm とし、得られた線材の金属組織を観察してその電子顕微鏡写真(×5000)を第 5 図に示した。

前記線材の銅管内から、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超電導体と Bi-Sn-Pb 合金の混合物を取り出し液体窒素で-196℃に冷やしたところ超電導特性が生じることをマイスナー効果で確認した。

【発明の効果】

以上、説明したように、セラミックス超電導体に一定範囲の融点を有する金属または合金を添加する本発明の製造法により、成形後に超伝導セラミックス粉末を相互に電気的接続させるための熱処理を省略することができ工程が簡便化されるのみならず、優れた超電導特性を有するセラミックス超電導体製品が得られる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図はセラミックス超電導体の加圧時の状態を示す縦断面図、

第 2 図は金属または合金をセラミックス超電導体に含浸させる前の状態を示す縦断面図、

第 3 図は金属等の一部をセラミックス超電導体に含浸させた状態を示す縦断面図、

第 4 図は本発明の製造法により得られたセラミックス超電導体の成形品の金属組織を示す顕微鏡写真(×100)、

第 5 図は本発明の製造法により得られたセラミックス超電導体の線材の金属組織を示す電子顕微

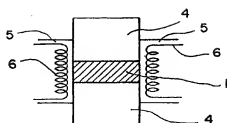
1 1

1 2

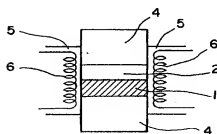
鏡写真(×5000)をそれぞれ示す。

- 1 : セラミックス超電導体、
- 2 : 金属または合金、
- 3 : セラミックス超電導体と金属等の混合物(成形品)、
- 4 : ピストン、
- 5 : 成形型、
- 6 : ヒーター。

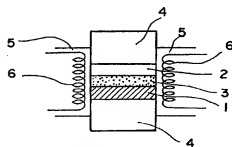
| | |
|---------|---------|
| 特許出願人 | 日揮株式会社 |
| 代理人 弁理士 | 伊 東 辰 雄 |
| 代理人 弁理士 | 伊 東 哲 也 |



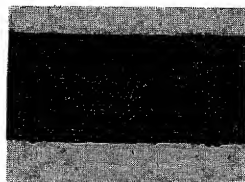
第 1 図



第 2 図

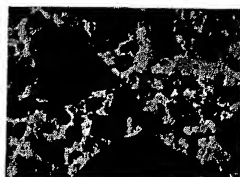


第 3 図



(倍率: 100 倍)

第 4 図



(倍率: 5000 倍)

第 5 図